

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 56157468 A

(43) Date of publication of application: 04 . 12 . 81

(51) Int. CI

C09D 11/00

(21) Application number: 55059603

(22) Date of filing: 08.

(71) Applicant

CANON INC

(72) Inventor.

MATSUFUJI YOJI SAKAEDA TAKESHI YANO YASUHIRO. **OOTA NORIYA** HARUTA MASAHIRO.

(54) RECORDING SOLUTION

(57) Abstract:

PURPOSE: An inkjet recording ink with excellent jet and shelf stability, clarity, water resistence, prepared by dispersing a fine pigment particle in an aqueous dispersion medium, a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer being in a specified range.

CONSTITUTION: A recording soln. is prepared by dispersing a fine pigment particle (all org. and inorg.

pigments are usable) in an aqueous dispersion medium prepared by use of a polymer (e.g., a styrene-maleic acid copolymer) of MW 1,000W100,000, having both hydrophilic and hydrophobic structure portions as the first component and an aqueous liquid (e.g., a liquid mixture of water and diethylene glycol) as the second component. Where a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer is defined to range 1:2W1:150, resulting in good dispersion stability and good driving frequency responsiveness during jet.

COPYRIGHT: (C) 1981, JPO& Japio

¹⁹ 日本国特許庁 (JP)

10特許出願公開

^②公開特許公報(A)

昭56—157468

Int. Cl.³C 09 D 11/00

識別記号 101 庁内整理番号 7455—4 J

砂公開 昭和56年(1981)12月4日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

❷記録液

创特

願 昭55-59603

②出 願 昭55(1980)5月6日

⑦発 明 者 松藤洋治

東京都太田区下丸子 3 丁目30番

2号キヤノン株式会社内

¹⁰ 発 明 者 栄田毅

東京都大田区下丸子 3 丁目30番

2号キヤノン株式会社内

¹⁰ 発明者 矢野泰弘

東京都大田区下丸子 3 丁目30番

2号キヤノン株式会社内

⑫発 明 者 太田徳也

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キヤノン株式会社内

砂発明者。春田昌宏

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キャノン株式会社内

の出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

邳代 理 人 弁理士 丸島儀一

明細書の浄含(内容に変更をし) 明 細 書

1. 発明の名称

記 錄 液

2. 特許請求の範囲

親水性構造部分と疎水性構造部分とを共化有する重合体を含む水性分散群中に類料微粒子を分散して成り、 被記録材に記録を為す為の記録がにおいて、 該類料の分子量と該重合体の平均分子量との比が1:2から1:150 の範囲にあることを特徴とする記録液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は記録液、とりわけ記録ヘッドの吐出オリフイスから吐出させ液滴として飛翔させて記録をおこなういわゆるインクジェット記録のための記録液に関する。更に詳しくは、高分子分散剤によつて顔料を分散させた記録液に関する。

現在知られる各種記録方式の中でも、記録時 に駆音の発生がほとんどないノンインパクト記 録方式であつて、且つ、高速記録が可能であり、 しかも普通紙に特別の定着処理を必奨とせずに 記録の行なえる所謂インクジェット記録法に をめて有用な記録方式であると認められている。 インクジェット記録法に就いては、これ迄にも 様々な方式が提案され、改良が加えられて商品 化されたものもあれば、現在もなお、実用化へ の努力が続けられているものもある。

とのインクジェット記録法は、インクと称される記録用液体の小液滴(droplet)を種々の作用原理で飛翔させ、それを紙等の被記録部材に付着させて記録を行なりものである。

これに適用するインクは基本的に染料とその 溶媒とから超成されるものであり、そのとの 物性は前配染料固有の性質、 主として、 で 変料を含むインクを用いたインク 画像が を行なつた場合、 得られて、 その 耐水性 性染料の物性に左右されて、 その 耐水性 性染料の物性に左右されて、 その 耐水性 性に於て劣つたものとなると 質り欠点があった。

にも拘らず、インクジェット記録方法に就いては、用いるインクに対して、吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフイスを等)にマッチングした被物性(粘度、表面張力、電導度等インクジェット装置の目詰まりを起さないこと、被記録材(紙、フイルム等)に対して定着が速

本発明は、前述した従来技術の欠点を除き、 吐出安定性、長期保存安定性、定着性、画像の 濃度、鮮明度、耐熱性、耐光性を同時に満足し、 更には臭気、毒性がなく引火性等の安全性に優 れた実用性の高いインクを用いて行ならインク ジェット記録液を提供することを目的とする。 変に録に適した記録液を提供することを目的と されまのである。

而して、斯かる本発明の記録液に於ては、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体を含む水性分散媒中に類料徴粒子を分散して成り、該類料の分子量と該重合体の平均分子量との比が1:2から1:150の範囲にあるととを特徴としている。

ここで、 本発明の 類科系インク に 就いて 詳細 に 説明 する。

無料粒子は、水等の溶媒中に溶解しない為、 それを単にインク溶媒中に混合分散しても、 選 ちに凝集や沈降を生じて、溶媒から分離するの で、実用可能なインクを組成することはできな い。 従つて、 との様を類料系のインクを組成する る際には、 類料粒子に対する良好を分散媒が必 要とされる。

そこで、斯かる分散媒の第1成分として、 親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する 重合体(・・・分散剤)を用い、その第2成分 として水性液体を使用する方法がある。 この分 散媒は、約1~20 cps の粘度範囲に於て、極 めて安定に前記額料粒子を分散させ得る。

上記の重合体に更に例えばアクリロニトリル、 酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メ チロール(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、 塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチル アクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒ

ドロキシブルビルメタクリレート、等のモノマ ーが共重合されていてもよい。これらの高分子 分散剤の幾つかは市販されており又公知の重合 方法により容易に合成できる。ところで、この 重合体を第2成分である水性液体に可溶化する かコロイ.ド状に分散させる目的で重合体の塩を 形成することが必要である。上配重合体と塩を 形成する相手としては、アルカリ金属である Na Kの他、モノー、ジー戟はトリー(メチル アルミご、モノー、ジー、蚊はトリー、(エチ ルアルミ】等の脂肪族アミン、モノー、ジー、 或はトリー(エタノールアミン)、モノー、ジ 一、並はトリー(プロパノールアミン)、メチ ルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミ ン等のアルコールアミンや、モルポリン、N-メチルモルホリン等がある。

そして、上記重合体に於ては、親水性構造部 分となるモノマー単位の比率が特に重要である。 つまり、カルボキシル基、スルホン酸基、或は 硫酸エステル基等の親水性構造部分となるモノ

ここにおいて本発明者は種々実験の結果、類料の分子量W。と該重合体の平均分子量W。との比W、/W。と分散液の安定性及び駆動周波数応答性との間に密接な関連性があることを見出した。 すなわち、顔料と重合体の分子量を変えた種々の分散液を調製して検討をおこなつたところ、

上記の比W/W. の値がほぼ 1/2 から 1/150 の範囲にあるとき分散液の安定性と吐出に於ける駆動周波数応答性が良好でありこれをはずれるに従って駆動周波数応答性が減少する傾向のあるととを明らかにし、本発明をなすに至った。

本発明で用いるインクに於て、上記重合体の使用量は、類科 100 重量部当り、略々、5~300 重量部、更に好きしくは、略々、10~150 重量部の範囲とされる。斯かる範囲の上限を超えるとインクの色強度が低下したり、インクの粘度が適正値に保たれなくなると言つた不都合がある。又、下記下限を下まわるときには、類科粒子の分散安定性が不良になる。

本発明の記録液を組成する水性液体成分とし リコール、ポリエチレングリコール、グリモリ では、水或いは水と水溶性有機溶剤が挙げられ ン、 1、2.6 ー ヘキサントリオール、チオングリ る。水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアル コール等の多価アルコール類: エチレングリコール、コール、 150 ー プロピルアルコール、 n ー プチル アルコール、 sec ー プチルアルコール、 tertー エーテル、プロピレングリコールモノメチル (立いはエチル) アルコール、 i60 ー プチルアルコール、 i60 ー プチルアルコール に i60 ー プロピルアルコール に i60 ー プリコール に i60 ー プチルアルコール に i60 ー プロピルアルコール に i60 ー アルコール に i60 ー

フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリ ルアルコール等のアルコール類;アセトン、メ チルエチルケトン、ジアセトンアルコール等の ケトン又はケトアルコール類;モノエタノール ナミン、ジエタノールナミン、トリエタノール ナミン等のアルカノールアミン類にジメテルホ ルムアミド、ジメテルアセトアミド等のアミド 類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー テル類、酢酸エテル、安息香酸メチル、乳酸エ チル、エチレンカーポネート、プロピレンカー ポネート等のエステル類、エチレングリコール、 ジェチレングリコール、トリエテレングリコー ル、プロピレングリコール、テトラエチレング リコール、ポリエチレングリコール、クリセリ ン、 1、2.6 ーヘキサントリオール、テオジグリ コール等の多価アルコール類:エチャングリコ ールモノメチル(或はエチル)エーテル、ジエ チレンクリコールモノメチル(或いはエチル) エーテル、プロピレングリコールモノメテル

コールモノメチル(或いはエチル)エーテル、 ジェチレングリコールジメチル(或いはエチル) エーテル等のアルキレングリコールから誘導さ れた低級アルキルモノ或いはジェーテル類;ピ ロリドン、 N - メチルー 2 - ピロリドン、 1、3 ージメチルー2ーイミダゾリジノン、モルホリ ン等の含鹽環状化合物等を挙げることができる。

とれらの多くの溶剤の中でも、 記録液に対し て要求される種々の特性の改良の為には、好ま しくは多価アルコール類、或いは多価アルコー ルのアルキルエーテル類、より好ましくはジェ チレングリコール等の多価アルコール類が挙げ られる。これらの成分の含有量は、記録液全重 量に対して、重量パーセントで、一般には10 ~70%、そして物性値の温度依存性を小さく する為には好ましくは20~50%の範囲とさ れる。

又、 この時の水の含有量は、 記録液全重量に 対して、重量パーセントで、5~90%、より 好ましくは10~70%、更に好ましくは20

て組成され、その調製には、各種の方法が採用 できる。 例えば、上記各成分を配合し、それを ボールミル、ロールミル、スピードラインミル、 ホモミキサー、 サンドグランダー等を用いて混 合摩砕する方法を採用する。

尚、顔料の分散工程は、できるだけ顔料が高 濃度の状態に於て行ない、分散処理の後、これ を水性液体で希釈して、インクの粘度は、 最終 的に約1~15 cps、好ましくは約2~1 0 cps に調整される。

さの様にして、 調製した記録液は、 低粘度 域 に於て、 長期間保存した場合にも、 類科粒子が 棋集したり、 沈降するととがない。

そして、との記録液は、

(1) 広範囲の記録液吐出条件(圧電素子の駆動 電圧、 駆動 周波数、 吐出オリフィスの 形状と 材質、吐出オリフィス径等)にマッチングし た 液物性(粘度、 表面張力、 電導度等)を有 しており、特に高い駆動周旋数に対する応答 性に使れている。

~70%の範囲内とされるととで好ましい。

ところで、本発明の記録液を組成する為の鎖 科としては、従来公知のものを含めて各種の有 機 類科 が全て 使用できる。 例えば、.アゾ系、フ タロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキ ノン呆、ジオキサジン呆、インジゴ呆、テォイ ンジゴ系、ペリノン系、イソインドレノン系、 ベリレン系等の類科を挙げることができる。と れ等の類料は、記録被中での粒径が略々数百く りミクロンから数ミクロン程度の微粒子状とな り、 好ましくは、 製造直後の水性ペーストであ るのが使用に適する。尚、との類料の記録液中 どの好適濃度は、その着色力及び記録液粘度へ の影響を考慮すると、記録液全重量に対して、 重量%で略々3~30%の範囲である。

又、本発明の記録液には上記の必須成分のほ かに、従来公知の各種添加剤、例えば、界面活 性剤、塩類、合成及び天然樹脂、各種染料等を 併用するとともできる。

本発明の記録被は、叙上の各成分を主体にし

- (2) 長期保存に対して安定でインクジェット装 置の目詰まりを起さない。
- (3) 蔵記録材(紙、フイルム等)に対して定着 ・ が速く且つ確実であつて、 しかもドットの周 辺が借らかでにじみがない。
- 4. 形成された画像の色調が鮮明で濃度が高い。
- (5) 形成された画像の耐水性、耐液性が優れて いる。
- (6) 記録液周辺材料(収容器、連結チュープ、 シール材等)を侵さない。
- (7) 臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に 使れたものである等の諸特性を備えている。 ととで実施例を示して本発明を更に詳説する。

夹 施 例 1

ステレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約 1500、商品名SMAレジン 1440H、 アルコケミ カル製)6部、トリエタノールアミン2部、水 60部、エチレングリコール25部、フォロシ アニンブルー(分子量 560) 7 部を加え、ポー ルミルで48時間分散し、 類料分散液を得力

(颜料の分子量と重合体の平均分子量の比Wi /Wi = 1/27)。分散しえなかつた租粒子を超遠心分離機にかけて除き、インクジェット用記録液を得た。 該記録液を用いて、ピエゾ振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録へッド (吐出オリフィス径 50 0 / 4 ・ピエゾ振動子駆動電圧 60 V、周波数 20 KH2)を有す

る記録装置により、印字特性の検討を行なつた。

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフィス径35μ、発熱抵抗値150Ω、駆動電圧30V、周波数5 KHz)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なった。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性、耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で浸度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに安定性が良好であつた。また記録液は長期保存しても類料粒子の凝集や沈降を起さず、安定を吐出がおこなわれた。

1 0 部にジェチレングリコールモノエチルェーテル 2 0 部、水 6 4 部、ボルドー 5 B (分子量 270) 6 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W₁/W₁ = 1/7.4)。粗粒子を除いたのち突施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を、得た。

実施例 5

エチルアクリレートーアクリル酸共産合体 (分子量約 5000) 5 部に水 4 0 部、エチレングリコール 4 5 部、ビラゾロンレッド B (分子量 738) 1 0 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W/W== 1/6.8)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例 6

ステレンーオクチルアクリレートーイタコン 酸モノエチルエステル共重合体(分子量約 8000)5 部にトリエタノールアミン 1 部、水

実施例2

ジイソプチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約10000)6部にモルホリン10部、ジェチレングリコール17部、水60部、アントアントロンオレンジ(分子量456)7部を加えポールミルで48時間分散し、分散液を得た(Wi/Wi=1/22)。粗粒子を除いた後、実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様すぐれた結果を得た。

夹施例3

縮合ナフタリンスルホン酸塩(分子量約 1200、商品名デモールN、 花王アトラス㈱製) 5 部にエタノールアミン 1 部、 グリセリン 2 0 部、 水 7 4 部、 パラレッド (分子量 265) 5 部を加え、 ボールミルで 4 8 時間分散し、 分散液を得た (W./We = 1/45)。相粒子を除いたの 5 実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例 4

ポリアクリル酸アンモニウム (分子量約2000)

5 9 部、ジェチレングリコールモノエチルェーテル 2 5 部、ペンジジンイエロー G (分子量 720) 1 0 部を加えボールミルで 4 B 時間分散して分散液を得た (Wi/Wi = 1/11)。粗粒子を除いたの 5 実施例 1 と同様にして検討をおとなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た.

とこで、重合体(分散剤)の合成例及び実施 例 を 示して本発明を更に詳説する。

分散剤合成例(部数は重量部)

例 2. 例 1. と同様のフラスコにメチルメタアク

リレート 8 部、スチレン 5 部、イタコン酸 1 5 部、ベンソイルパーオキサイド 1 部、ラ ウリルメルカフタン 1 部、ジアセトンアルコ ール 5 0 部、エチレングリコール 2 0 部を仕 込み窒素ガスを通しながら 6 時間重合した。 得られた重合体の分子量は約 3 万であつた。 以下例 2 と同様の方法で下配の原料から重合体 を得た。

例 3.	ステレン	1	0	部
	アクリロニトリル	•	5	•
	メタクリル酸	1	0	,
- {	ヒドロキシエチルメタアクリレート		5	
	アンピスイソプチロニトリル		1	•
	エテレンクリコールモノメテルエーテル	1	9	,
l	プタノール	5	0	,

(分子量:約1万5千)

例 4.	(.ピニルナフタレン	1	0	部
	ジメチルアミノメタアクリレート		5	Ħ
	無水マレイン段	1	0	Ħ
	・メチルエテルケトンパーオキサイド		1	
	イソプロピルアルコール	6	0	
	 ビニルナフタレン ジメチルアミノメタアクリレート 無水マレイン酸 ・・メチルエチルケトンパーオキサイド イソプロピルアルコール トリエタノールアミン 	1	4	,

	(分子量	;	約	2	万)
9 7∫ 5.	ステレン		1	0	部	
	無 水 マ レ イ ン 酸 ジエタノールアミン		1	. 0		
	ジエタノールアミン			2		
1	アゾビスインプチロニトリル			1		
	エチルアクリレート			5	a.	
	エチルカルピトール		2	3	A	
- (エテレングリコールモノメテルエーテル		5	0	,	

(分子量;約3万)

伊 6.	スチレン			5	部	ļ
	イタコン酸モノエテルエステル			5	•	
	メタアクリル酸		1	0	,	
	2ーエテルヘキシルメタクリレート		1	0	,	
	ベンゾイルパーオキサイド			1	,	
	1-プロピルアルコール		4	8	,	
l	エチレングリコール		2	0	,	
	(分子)	ŧ :	約	8	万	Ì

実施例7

合成例1で得た重合液20部にジメテルアミノエタノール1部、水50部、エテレングリコール20部、フタロシアニンブルー(分子量560)5部を加え、ボールミルで48時間分散し、類科分散液を得た(類科の分子量と重合体の平均分子量の比W/W==1/89)。分散しえなかつた粗粒子を超遠心分離後にかけて除をした。放記録を見いてフジエン振動子によつて記録を吐出させるオンデマンド型記録へット(吐出オリフィス径50点・ピエン振動子を配録を吐出させるカンデマンド型記録へットの開発を吐出させる。 解析を行なった。

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス径35μ、発熱抵抗体抵抗値150Q、駆動電圧30V、周波数2KHz)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なつた。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性・耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやほけがなく、さらに定着性が良好であつた。また記録故は長期間保存しても類料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおとなえた。

実施例8

合成例 2 で得た重合液 2 0 部にモルホリン 1 部、水 6 0 部、アントアントロンオレンジ(分子量 456) 7 部を加えボールミルで 4 8 時間分散し、分散液を得た($W_{\bullet}/W_{i}=1/66$)。 租分子を除いた後、実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例9

合成例 3 で得た重合液 2 5 部にエタノールアミン 1 部、水 2 5 部、バラレッド(分子量 265) 5 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散し、分散液を得た($W_1/W_2=1/57$)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、

実施例1と同様のすぐれた結果を得た。 実施例10

合成例 4 で得た重合液 2 0 部にジェチレング リコールモノエチルエーテル 1 0 部、水 4 0 部、 ボルドー 5 B (分子量 270) 6 部を加え、ポー ・ ルミルで 4 8 時間分散して分散液を得た。

 $(W_1/W_1 = \frac{1}{74})$ 。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例11

合成例 5 で得た重合液 1 5 部に水 4 0 部、ビラゾロンレットB(分子量 738)を加え、ポールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(Wi/Wi = 1/4 1)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例12

合成例 6 で得た重合被 1 5 部にトリエタノー ルフミン 1 部、水 4 5 部、エチレングリコール モノエチルエーテル 1 5 部、ペンジジンイエロ

手 続 補 正 書 (方式)

昭和55年8月11日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

- 事件の表示
 昭和55年特許額 第59603号
- 発明の名称
 記録液
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出題人 住 所 東京都大田区下丸子 3-30-2

名 称 (100) キャノン株式会社 代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-20 キャノン株式会社内(電話758-2111)

氏 名 (6987) 弁理士 丸 島 儀 一

-G (分子量 720) 5 部を加えポールミルで 48 時間分散して分散を得た ($W_*/W_!=\frac{1}{111}$)。 租粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたととろ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

出願人 キャノン株式会社 代理人 丸 島 銭 ―

- 5. 補正命令の日付昭和55年7月29日 (発送日)
 - 6. 補正の対象 明細書の全文
- 7. 補正の内容 明細書の浄書(内容に変更なし)、 別紙のとおり。